

研究报告

ICP - MS在中草药太子参 GAP研究中的应用

邱招钗

(厦门大学化学系现代分析科学教育部重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 本文简单介绍了应用 ICP - MS分析技术在中药材太子参 GAP研究中,测定太子参及相关的土壤、灌溉水等样品中微量元素含量的原理、条件和方法操作过程,同时对方法的准确性、影响因素及意义等进行了相应的讨论。

关键词: 太子参;土壤;水;微量元素;ICP - MS

Application of ICP - MS in GAP research of Chinese traditional medicine taizishen

Qiu Zhaochai

(Department of Chemistry and the Key Laboratory of Analytical Sciences of the
Ministry of Education, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen
361005, China)

Abstract: The paper introduces the application of ICP - MS in GAP research of Chinese traditional medicine taizishen. The principle, conditions and operation of measuring trace element contents in taizishen, soil and water are introduced. It also discusses the method's accuracy, influences and significance.

Keywords: Taizishen (*Pseudostellaria heterophylla* (Miq.) Pax et Hoffm.); Soil; Water; Trace element; Inductively coupled plasma mass Spectrometry (ICP - MS).

电感耦合等离子体质谱 (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry ICP - MS), 是 20 世纪 80 年代发展起来的新的分析测试技术。它以独特的接口技术将 ICP - MS 的高温 (7000K) 电离特性与四极杆质谱计的灵敏快速扫描的优点相结合而形成一种新型的元素和同位素分析技术, 可分析几乎地球上所有元素。能同时测定含量差别较大的各组分, 具有简便、快速、精密度高、干扰小及准确性好等优点^[1]。ICP - MS 技术的分析能力不仅可以取代传统的无机分析技术如电感耦合等离子体光谱技术、石墨炉原子吸收进行定性、半定量、定量分析及同位素比值的准确测量等。还可以与其他技术如 HPLC、HPCE、GC 联用进行元素的形态、分布

特性等的分析。随着这项技术的迅速发展, 现已被广泛地应用于环境、半导体、医学、生物、冶金、石油、核材料分析等领域。

太子参 (*Pseudostellaria heterophylla* (Miq.) Pax et Hoffm.) 为石竹科植物孩儿参的干燥块根, 是一种常用中药。具有益气健脾、生津润肺之功效^[2-3]。“福建道地药材‘柘荣太子参’GAP 研究基地建设”项目已通过了 2003 年度国家重点科技攻关计划引领项目可行性论证会, 是我省中药现代化研究工作的新起点。在中草药 GAP 研究中有一部分重要内容涉及到对不同生产时期、部位、产地的中药材中各种有效成分和重金属的含量及分布进行检测; 以及相关的土壤、地理、大气环境、灌溉用水

收稿日期: 2004 - 11 - 22

作者简介: 邱招钗 (1964 -), 女, 助理工程师。电话: 0592 - 8612997; E - mail: xingh10662@sina.com

中重金属和农残的含量测定和限制,本文主要简单介绍在福建柘荣太子参 GAP研究中,应用 ICP-MS 分析技术测定太子参样品及相关土壤、灌溉水的微量元素含量的具体方法,并对方法进行了相应的讨论。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

HP4500型电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)分析仪(美国 Aglient公司)。SC404型可调温电热板(电功率为 1200 - 3800W)消解装置;实验使用的玻璃器皿都用 10% HNO₃ 溶液浸泡 48小时以上,再用超纯水洗净。用国家级标准物质作为方法验证。混合标准储备液:每个元素均为 100μg/mL,工作曲线用 2% HNO₃ 稀释混合标准储备液配制,每次使用前配制;所用的化学试剂均为优质纯或分析纯。实验用水为二次去离子水经 Milli-Q 型净水器制得超纯水(电阻率 18M Ω)。

测定的元素为:Ca, Mg, P, Mn, V, Fe, Co, Ni, Zn, Cu, As, Mo, Cd, Pb

1.2 样品的来源与处理

1.2.1 来源:采集于福建柘荣太子参 GAP研究基地,2003年的太子参及相关的土壤和灌溉水。

1.2.2 太子参样品的消解方法:按取样法采取一定量已干燥的太子参样品,经粉碎后过 60目筛。准确称取此样品约 0.25(±0.0002)g,置于 100mL 烧杯中,加入 5mL HNO₃,盖上表面皿,过夜预消解。再于电热板用文火加热消解至近干,取下再加入 2mL H₂O₂ 继续加热至溶液澄清、透明,冷却后定容至 50mL,再用 0.45μm 膜过滤,滤液待测。以国家级标准物质 GBW 07603 - 灌木枝叶和 GBW 07605 - 茶叶(地矿部物化探研究所)进行方法验证。

1.2.3 土壤样品的消解方法:准确称取已干燥且过 60目筛的土壤样品约 0.10(±0.0002)g,置于 100mL 烧杯中,加入 5mL HNO₃ 和 5mL HClO₄ 的混合酸,盖上表面皿,于电热板用文火加热煮沸、冒白烟至近干,取下再加入 50%的硝酸溶液 5mL 加热溶解。冷却后定容至 50mL,再用 0.45μm 膜过滤,滤液待测。以国家级标准参考样 GBW 07309 - 水系沉积物(地矿部物化探研究所)进行方法验证。

1.2.4 水样的处理:在采集样品时就要先将样品

用 HNO₃ 酸化,使样品溶液约含 2% HNO₃ 酸度为宜。如有浑浊和杂质,需要经过沉淀或用 0.45μm 膜过滤,滤液待测。

1.3 检测方法

1.3.1 方法的基本原理:本文采用的是电感耦合等离子体质谱分析技术作为检测方法,ICP-MS是以 ICP作为质谱的高温离子源(7000K),通过一定化学消解处理后的样品在高温中心通道中进行蒸发、解离、原子化、电离等过程。离子通过样品锥接口和离子传输系统进入高真空的 MS部分,MS部分为四极杆快速扫描质谱仪,通过高速顺序扫描分离测定所有离子,扫描元素质量数范围从 6到 260,并通过高速双通道分离后的离子进行检测,浓度线性动态范围达 9个数量级。

1.3.2 工作曲线的制作:用标准储备液制备浓度为:0, 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100, 150, 200ng/mL 的混合标准工作溶液,绘制工作曲线,其回归系数均 0.999,每次使用前配制。

1.3.3 方法简单操作步骤:首先接通三相电源,检查仪器水电气是否处于正常供给状态;然后启动冷却水和抽风机,供给氦气压力为 0.7 - 0.75Mpa;再启动联用计算机并将仪器处于待命状态;点火前检查样品引入泵管和排废泵管位置,并用氦气吹扫雾室及炬管将空气排净;点火;待雾室温度降到规定温度(2度),用 10ng/mL Li, Y, Ce, Ti 溶液调灵敏度;测定标准曲线和样品;完成分析工作后,用去离子水清洗 10min 后方可关机。关机后,立即清理实验台,清洗废液缸,松开蠕动泵,关闭水、电、气开关。在这过程中完成仪器(如下表 1)中的条件和参数的选定与调试。

表 1 ICP-MS 测量条件与参数

参数	设定值	参数	设定值
正向功率	1200W	样品提升速率	1.0mL/min
采样深度	6.8mm	分析模式	定量方式
等离子体气流速	16L/min	单位质量数采集点数	3
辅助气流速	1.0L/min	数据采集模式	跳峰
载气流速	1.05L/min	驻留时间	30ms
采样锥孔径	1.0mm	数据采集重复次数	3
截取锥孔径 r	0.8mm	积分时间	0.1000s

2 结果与讨论

2.1 结果

在选定的仪器条件下,用 ICP-MS通过外标法同时测定太子参及相关土壤、灌溉水中多种微量元素含量,每种消解法的每个样品平行消解 3 份,同

时做相应的空白试验;每份样品平行测定 3 次,计算其平均值,结果如表 2 所示。

表 2 ICP-MS技术测定的太子参

Mass	太子参样 1		太子参样 2		太子参土壤样 1		太子参土壤样 2		田间水		灌溉水	
	(μg/g)		(μg/g)		(μg/g)		(μg/g)		(μg/g)		(μg/g)	
	平均值	RSD %	平均值	RSD %	平均值	RSD %	平均值	RSD %	平均值	RSD %	平均值	RSD %
Mg	957.2	1.6	1043	3.3	1856	1.8	1919	2.6	2600	2.0	1433	0.8
P	3633	3.2	3589	4.4	844.6	4.0	835.1	4.5	48.09	25	399.1	0.9
Ca	1259	1.9	1096	3.1	1520	18.2	1650	8.3	3696	2.1	2255	0.5
V	0.525	0.3	0.774	0.9	41.16	3.0	146.4	2.0	3.229	0.7	13.89	1.9
Mn	91.22	1.4	102.0	2.8	301.0	1.8	730.0	3.5	0.020	12	18.20	0.7
Fe	153.3	2.1	171.0	2.0	18359	2.0	46284	4.1	53.33	5.8	235.9	0.3
Co	0.762	6.3	3.467	4.4	6.495	4.1	22.59	3.0	<0.001		<0.001	
Ni	0.605	3.2	0.586	14	8.986	4.1	11.82	1.6	<0.001		0.171	9.3
Cu	5.453	2.1	4.756	1.9	11.29	1.5	11.3	2.5	0.189	12	5.021	3.4
Zn	41.73	2.5	29.73	1.3	294.2	15.0	185.6	4.7	<0.001		0.276	25
As	0.222	1.8	0.400	8.0	5.912	2.0	11.29	5.4	<0.001		0.183	31
Mo	0.229	4.3	0.171	3.9	1.546	4.5	1.333	8.2	5.520	2.3	6.008	0.1
Cd	0.094	2.8	0.057	11	0.178	8.7	0.116	16.5	0.199	0.6	0.205	0.3
Pb	4.946	3.2	1.800	3.8	109.6	2.8	23.68	2.9	0.835	2.8	1.272	0.9

2.2 土壤中重金属元素测定的意义

太子参中含有丰富的人体必需的微量元素,同时也含有一定量的重金属等有害元素^[3-5]。中药材中的重金属主要来源于其生长的土壤;其次是工业“三废”的排放,以及施肥与病虫害防治过程中化肥、化学农药等带来的重金属被药材吸收。如果土壤中的重金属含量高,造成中药材生长过程中被动吸收,其产品的重金属含量也会超标。表 2 中的太子参和土壤样品是选择了两个具有较为典型对应的关系的样品,从测定的结果也可以看出,中药材太子参中的重金属如铅等的含量与相应土壤的含量具有一定的对应性。因此,通过土壤及其利用情况的调查、分析,在开展中药材 GAP 生产基地建设中能采取针对性的措施,从而保证中药材重金属含量不超标,确保中药材质量^[6]。

2.3 方法的影响因素

2.3.1 待测元素的含量差别:无论是水、土壤或太子参样品,其元素含量都很丰富,但各元素测定结果的平均值的 RSD 大多数都小于 3%,只有少数相对含量较低的元素 RSD 大于 3%。因为是多元素同时测定,各元素之间的浓度差别较大,在制作标准曲线时的元素浓度有一定的范围,因此在测定含

量较高的元素时,待测溶液要稀释相应的倍数,如测定 Ca, Mg, P, Fe 等元素时,溶液可以稀释 200 倍,以保证所有被测定元素含量都在工作曲线范围内的含量。

2.3.2 酸的种类和用量:本文用 5ml HNO₃ + 2ml H₂O₂ 和 5ml HClO₄ 分别作为太子参和土壤的消解酸体系,以电热板作为加热方式,进行样品消解处理。经过大量的实验结果分析和总结,得出在植物类的消解中,有加入 H₂O₂ 的消解酸体系,结果都相对较为理想,回收率大多在 85% ~ 110%,溶液也更透明。而土壤的消解过程中,由于采用的是 5ml HNO₃ + 5ml HClO₄ 作为消解酸体系,可能是因硅酸盐不能完全溶解以及 HClO₄ 沸点比较高,消化到冒白烟时,温度较高而难以控制,易导致元素损失,结果的回收率均偏低,约在 60% ~ 95%。因此需要一定的标准物质进行方法结果校正。加入的酸量是根据样品的量和性质确定的,以足够肌体完全溶解而又不过量太多为宜。

2.3.3 加热方式、温度与时间:本实验室经过大量的数据比较和经验总结,通常在有大批量的样品情况下,选择的是电热板加热方式,其温度是控制在使烧杯里的酸液均匀的沸腾为佳。而时间则取决

于不同性质的样品所需加入酸的体系和容量。如太子参样品就是从预消解到煮沸近干,取下再加入 H_2O_2 继续加热到溶液澄清、透明为止为样品消解的时间。而土壤的消解时间则是加入两种混合酸后,加热至白烟快冒尽,取下再加入50%的硝酸溶液5ml加热溶解为止。

2.3.4 ICP-MS法测量的参数:本实验选定的各条件和参数如表2所示,有些参数是仪器本身固有的,如采样锥和截取锥孔径、样品提升速率等;大多数参数则是对仪器的灵敏度和准确度直接或间接地产生影响,从而影响着实验的结果。如:功率越大,提供的能量越多,可保证某些电离能较大的元素(如Hg)较好电离以满足测试要求。采样深度越小,灵敏度升高,氧化物和二价离子数所占比例也随之变化,所以必须调整到最佳状态:积分时间越长,RSD%越小,测定的结果会越准确,但要以大幅度增加测定时间为代价。如果能优化好采样参数(如扫描次数、采样点数、积分时间)等可以有效地平滑掉仪器的一些噪音,获得更高的精密度。而这些参数都是根据所选的分析模式来确定的。

3 展望

GAP即“中药材生产质量管理规范”,是通过生态环境、种质和繁殖材料、栽培和养殖管理、包括适宜采收期的研究、加工、包装、运输和储藏等的无公

害化处理;以及每个环节、每个步骤都要建立相应的现代技术手段和严格的管理人员、设备和文件等一套规范,从而实现中药农业产业化、现代化、标准集约化及规模化,被视为中药饮片和中成药生产的“第一车间”,也是中药走向国际市场的重要保证。本实验室已经将这些方法应用于丹参、甘草、泽泻和太子参等的GAP研究,并取得了理想和准确的实验结果,为中药材的GAP研究提供了可靠的理论依据,对中药材的研究发展具有深远的意义。

参考文献:

- [1] 谢永臻,陈宾,庄峙厦,王小如等.电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)同时测定人发中的微量元素[J].厦门大学学报(自然科学版),1998,04:557-562
- [2] 刘训红等.太子参研究概述[J].时珍国医国药,2000,12(11).
- [3] 张丽艳,扬玉琴,任永全,高言明等.贵州栽培太子参与原引种产地太子参的微量元素分析[J].微量元素与健康研究,2003,20(4).
- [4] 李仕海,刘训红等.江苏地产太子参中氨基酸及微量元素的分析[J].时珍国医国药,2001,12(3).
- [5] 钟方晓,彭广芳等.山东太子参氨基酸和微量元素分析[J].时珍国药研究,1997,8(3).
- [6] 陈兴福,刘玲等.解决中药材重金属含量超标的栽培措施[J].中药研究与信息,2002,4(5).

讯 息

福建省分析测试协会第三届会员代表大会于2005年8月19日在福州召开。会议通过了第二届理事会工作报告,讨论并修改了福建省分析测试协会章程(草案),选举产生第三届理事会成员。到会代表80人。

(省测试所 郭升平)